

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】 特開 2 0 0 0 - 1 0 4 0 8 7 ( P 2 0  
0 0 - 1 0 4 0 8 7 A )

(43) 【公開日】 平成 1 2 年 4 月 1 1 日 ( 2 0 0 0 . 4 .  
1 1 )

(54) 【発明の名称】 冷凍機用潤滑油基油

(51) 【国際特許分類第 7 版】

C10M107/44

105/70

// C10N 30:00

40:30

【 F I 】

C10M107/44

105/70

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 3

【出願形態】 F D

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 1 0 - 2 9 4 4 5 2

(22) 【出願日】 平成 1 0 年 9 月 3 0 日 ( 1 9 9 8 . 9 .  
3 0 )

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 2 2 8 8

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【住所又は居所】 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication  
(A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan U  
nexamined Patent Publication 2000 - 104087(P2000 -  
104087A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 April  
1 1 day (2000.4.11)

(54) [Title of Invention] LUBRICATING OIL BASE OIL FOR  
REFRIGERATOR

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

C10M107/44

105/70

// C10N 30: 00

40: 30

[FI]

C10M107/44

105/70

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 3

[Form of Application] Floppy disk

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10 - 2  
94452

(22) [Application Date] 1998 September 30 days (1998.9.30)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000002288

[Name] SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD. (DB 69-053-  
8137)

[Address] Kyoto Prefecture Kyoto City Higashiyama-ku Hitotsu

地の 1

(72) 【発明者】

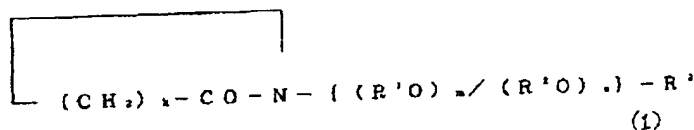
【氏名】岡本 毅

【住所又は居所】京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1  
三洋化成工業株式会社内

【テーマコード（参考）】4H104

【Fターム（参考）】4H104 BE11A CE19A EA21A LA20 P  
A20

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 圧縮型冷凍機用の、ジフルオロメタン-ペン  
タフルオロエタン混合冷媒（R-410A）との相溶性  
と電気特性に優れた冷凍機用潤滑油基油を提供する。【解決手段】 一般式 1 の環状アミド化合物（a）のア  
ルキレンオキシド付加物（A1）および／または A1 の  
アルキルエーテル化物（A2）からなるポリエーテル化  
合物（A）である冷凍機用潤滑油基油。

[R<sup>1</sup>は直鎖もしくは分岐のブチレン基またはシクロヘキセン基；R<sup>2</sup>はC2または3のアルキレン基；R<sup>3</sup>は水素またはC1～4のアルキル基；kは2～11の、mは1～5の、nは5～18の整数である。{(R<sup>1</sup>O)<sub>m</sub>/(R<sup>2</sup>O)<sub>n</sub>}の付加形式はブロックでもランダムでもよい。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記的一般式（1）で表される、環状アミド化合物（a）のアルキレンオキシド付加物（A1）および／または該（A1）のアルキルエーテル化物（A2）であるポリエーテル化合物（A）からなることを特徴とする冷凍機用潤滑油基油。

bashino Honcho 11-1

(72) [Inventor]

[Name] Okamoto Takeshi

[Address] Inside of Kyoto City Higashiyama-ku Hitotsubashino  
Honcho 11-1 Sanyo Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-  
8137)

[Theme Code (Reference)] 4H104

[F Term (Reference)] 4H104 BE11A CE19A EA21A LA20 PA  
20

(57) [Abstract] (There is an amendment.)

[Problem] Compatibility of difluoromethane - pentafluoroethane mixed coolant (R - 410A) for compressing type refrigerator and lubricating oil base oil for refrigerator which is superior in electrical property are offered.

[Means of Solution] Lubricating oil base oil for refrigerator which is a polyether compound (A) which consists of alkyl etherified product (A2) of alkylene oxide adduct (A1) and/or A1 of cyclic amide compound (a) of General Formula 1.

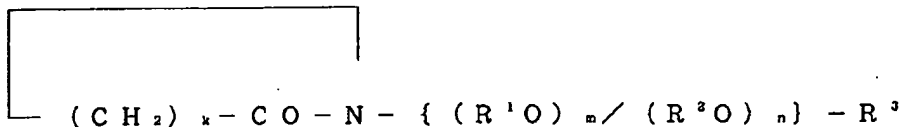
[As for R<sup>1</sup> butylene group or cyclohexene group of straight or branched; as for R<sup>2</sup> the alkylene group of C2 or 3; as for R<sup>3</sup> alkyl group of hydrogen or the C1 to 4; as for k, as for m of 2 to 11, as for n of 1 to 5 it is a integer of 5 to 18. { addition form of (R<sup>1</sup>O)<sub>m</sub>/(R<sup>2</sup>O)<sub>n</sub>} with block and is good with the random ]

[Claim(s)]

[Claim 1] It is displayed with below-mentioned General Formula (1), lubricating oil base oil for the refrigerator which designates that it consists of polyether compound (A) which is a alkyl etherified product (A2) of alkylene oxide adduct (A1) and/or said (A1) of cyclic amide compound (a) as feature.

【化 1】

[Chemical Formula 1]



[R<sup>1</sup>は直鎖もしくは分岐のブチレン基またはシクロヘキセン基；R<sup>2</sup>は炭素数2または3のアルキレン基；R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1～4のアルキル基；kは2～11の整数、mは1～5の整数、nは5～18の整数である。{ (R<sup>1</sup>O)<sub>m</sub> / (R<sup>2</sup>O)<sub>n</sub> }の付加形式はブロックでもランダムでもよい。]

[As for R<sup>1</sup> butylene group or cyclohexene group of straight or branched; as for R<sup>2</sup> the alkylene group of carbon number 2 or 3; as for R<sup>3</sup> hydrogen atom or carbon number 1 to 4 alkyl group; as for k integer of 2 to 11, as for m integer of 1 to 5, as for n it is a integer of 5 to 18. { addition form of (R<sup>1</sup>O)<sub>m</sub> / (R<sup>2</sup>O)<sub>n</sub> } with block and is good with the random ]

【請求項2】 該(A1)が下記の関係式(I)および(I I)を満足する請求項1記載の冷凍機用潤滑油基油。

$$6 \leq m+n \leq 19 \quad (I)$$

$$0.05 \leq m / (m+n) \leq 0.4 \quad (I I)$$

【請求項3】 該(A2)が下記の関係式(I I I)および(I V)を満足する請求項1または2記載の冷凍機用潤滑油基油。

$$6 \leq m+n \leq 23 \quad (I I I)$$

$$0.04 \leq m / (m+n) \leq 0.5 \quad (I V)$$

[Claim2] Lubricating oil base oil for refrigerator which is stated in Claim 1 to which the said (A1) satisfies below-mentioned relationship (I) and (II).

$$6 \leq m+n \leq 19 \quad (I)$$

$$0.05 \leq m / (m+n) \leq 0.4 \quad (II)$$

[Claim3] Lubricating oil base oil for refrigerator which is stated in Claim 1 or 2 to which the said (A2) satisfies below-mentioned relationship (III) and (IV).

$$6 \leq m+n \leq 23 \quad (III)$$

$$0.04 \leq m / (m+n) \leq 0.5 \quad (IV)$$

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍機潤滑油用基油に関する。さらに詳しくは、ハイドロフルオロカーボン冷媒、特にR410Aでも使用できる圧縮型冷凍機用の潤滑油基油に関するものである。

[Technological Field of Invention] This invention regards base oil for refrigerator lubricating oil. Furthermore details are something regarding lubricating oil base oil for compressing type refrigerator which can be used even with hydrofluorocarbon coolant and especially R410A.

【0002】

[0002]

【従来の技術】従来から、冷蔵庫、空調機、カーエアコンなどの冷凍サイクルにおいてCFC12（ジクロロジフルオロメタン）、HCFC22（モノクロロジフルオロメタン）などが良好な冷媒として使用されている。しかし、これらのフロンは成層圏のオゾン層を破壊し、生態系に悪影響を及ぼす可能性があるため、代替冷媒が検

[Prior Art] CFC12 (dichlorodifluoromethane) and HCFC22 (monochlorodifluoromethane) etc it is used from until recently, in the refrigerator, air conditioner and car air conditioner or other refrigeration cycle as satisfactory refrigerant. But, these freon destroy ozone layer of stratosphere, because there is a possibility which causes adverse effect to ecosystem,

討されている。代替冷媒としては、R-410A（ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンの混合物）、R-407C（ジフルオロメタンとペンタフルオロエタンと1,1,1,2-テトラフルオロエタンの混合物）、フロン134a（1,1,1,2-テトラフルオロエタン）などのハイドロフルオロカーボンが開発されている。しかしながら、従来の一般的な冷凍機用潤滑油であるナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油はこれらのハイドロフルオロカーボンと相溶せず、潤滑油として使用できない。ハイドロフルオロカーボンと比較的相溶し、潤滑性を有する物質としてポリエーテル化合物が知られている。ハイドロフルオロカーボンであるフロン134aとの相溶性が良いポリエーテル化合物はかなり広く知られている（例えば、特開平3-28296号公報のポリプロピレングリコールジメチルエーテル）。しかし、このポリプロピレングリコールジメチルエーテルは、フロン134aとは相溶性があるが、フロン134aよりさらに冷却能力の優れるために冷蔵庫、エアコンなどの圧縮型冷却機に特によく使用されるR-410AやR-407Cに適用した場合には相溶性が不十分である。また、相溶性を向上させるためには分子量を低くするのが一般的であるが、分子量を低くすると電気絶縁性が低くなり、そのために電動機と圧縮機が一体となった構造の冷凍機では消費電力が大きくなり、さらには漏電などの問題も生ずる。従って、ハイドロフルオロカーボンのうち、フロン134aだけではなくR-410Aでも相溶性と電気絶縁性の両方を満足するものが望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フロン134aだけではなくR-410AやR-407Cなどのハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れ、しかも電気絶縁性（体積抵抗率）を保持し、潤滑性が優れた冷凍機用潤滑油基油を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記の問題点に鑑み、本発明者らは、ハイドロフルオロカーボンとして、フロン134aとだけではなくR-410AやR-407Cとでも相溶性に優れ、しかも、体積抵抗率を保持する潤滑油基油について鋭意研究した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は下記的一般式（1）で表される、環状アミド化合物（a）のアルキレンオキシド付加物（A1）および／または該（A1）のアルキルエーテル化物（A2）であるポリエーテル化合物（A）からなることを特徴とする冷凍機用潤滑油基油である。

replacement coolant is examined. As replacement coolant, R-410A (mixture of difluoromethane and pentafluoroethane), R-407C (mixture of difluoromethane and pentafluoroethane and 1,1 and 1,2-tetrafluoroethane), freon 134a (1,1 and 1,2-tetrafluoroethane) or other hydrofluorocarbon is developed. But, it cannot mix naphthene type mineral oil and paraffin type mineral oil which are a lubricating oil for the conventional general refrigerator with these hydrofluorocarbon, it cannot use as lubricating oil. It mixes with hydrofluorocarbon relatively, polyether compound is known as substance which possesses lubricity. polyether compound where compatibility of freon 134a which is a hydrofluorocarbon is good is widely known quite, (polypropylene glycol dimethyl ether of for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-28296 disclosure). But, as for this polypropylene glycol dimethyl ether, freon 134a there is a compatibility, but when furthermore it applies to R-410A and R-407C which especially are well used for refrigerator and air conditioner or other compressor type refrigerator because cooling capacity is superior from freon 134a, compatibility is insufficient. In addition, in order compatibility to improve, it is general to make the molecular weight low, but when molecular weight is made low, electrically insulating property is low either, with refrigerator of structure where electric motor and compressor become the one body because of that electricity consumption is large or, furthermore also the leakage current or other problem occurs. Therefore, among hydrofluorocarbon, not only freon 134a and those which satisfy the both of compatibility and electrically insulating property even with R-410A are desired.

## 【0003】

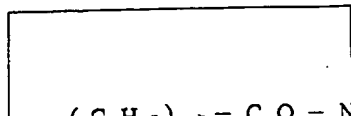
[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, not only freon 134a and it is superior in compatibility of R-410A and R-407C or other hydrofluorocarbon, furthermore electrically insulating property (volume resistance) you keep, it designates that lubricating oil base oil for refrigerator where lubricity is superior is offered as objective.

## 【0004】

[Means to Solve the Problems] You considered to above-mentioned problem, as for these inventors, with not only a freon 134a as hydrofluorocarbon, and R-410A and even R-407C it was superior in compatibility, furthermore, concerning lubricating oil base oil which keeps the volume resistance result of diligent research, it arrived in this invention. Namely, this invention is displayed with below-mentioned General Formula (1), it is a lubricating oil base oil for refrigerator which designates that it consists of polyether compound (A) which is an alkyl etherified product (A2) of alkylene oxide adduct (A1) and/or said (A1) of cyclic amide compound (a) as feature.

【化2】

[Chemical Formula 2]



[R<sup>1</sup>は直鎖もしくは分岐のブチレン基またはシクロヘキセン基；R<sup>2</sup>は炭素数2または3のアルキレン基；R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1～4のアルキル基；kは2～11の整数、mは1～5の整数、nは5～18の整数である。{(R<sup>1</sup>O)<sub>m</sub> / (R<sup>2</sup>O)<sub>n</sub>}の付加形式はブロックでもランダムでもよい。]

[As for R<sup>1</sup> butylene group or cyclohexene group of straight or branched; as for R<sup>2</sup> the alkylene group of carbon number 2 or 3; as for R<sup>3</sup> hydrogen atom or carbon number 1 to 4 alkyl group; as for k integer of 2 to 11, as for m integer of the 1 to 5, as for n it is a integer of 5 to 18. { addition form of (R<sup>1</sup>O)<sub>m</sub> / (R<sup>2</sup>O)<sub>n</sub> } with block and is good with the random.]

【発明の実施の形態】

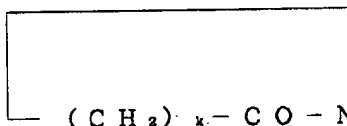
&lt; Embodiment of Invention &gt;

【0005】本発明の冷凍機用潤滑油基油は、下記の一般式(1)で表されるポリエーテル化合物(A)からなることを特徴とし、具体的には、環状アミド化合物(a)のアルキレンオキシド付加物(A1)、またはこの(A1)のアルキルエーテル化物(A2)である。この(A)は(A1)または(A2)のそれぞれ単独でもよいし、(A1)と(A2)の混合物でもよい。

[0005] Lubricating oil base oil for refrigerator of this invention designates that it consists of the polyether compound (A) which is displayed with below-mentioned General Formula (1) as a feature, concretely, it is a alkylene oxide adduct (A1) of cyclic amide compound (a), or a alkyl etherified product (A2) of this (A1). This (A) (A1) or is good even with respective alone of (A2) and, (A1) with it is good even with blend of (A2).

【化3】

[Chemical Formula 3]



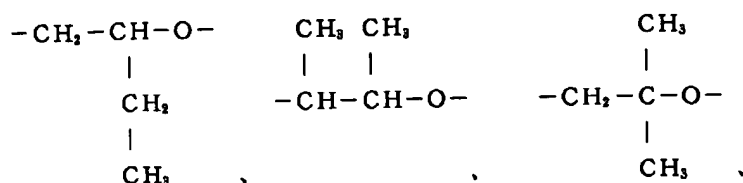
[R<sup>1</sup>は直鎖もしくは分岐のブチレン基またはシクロヘキセン基；R<sup>2</sup>は炭素数2または3のアルキレン基；R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1～4のアルキル基；kは2～11の整数、mは1～5の整数、nは5～18の整数である。{(R<sup>1</sup>O)<sub>m</sub> / (R<sup>2</sup>O)<sub>n</sub>}の付加形式はブロックでもランダムでもよい。]

[As for R<sup>1</sup> butylene group or cyclohexene group of straight or branched; as for R<sup>2</sup> the alkylene group of carbon number 2 or 3; as for R<sup>3</sup> hydrogen atom or carbon number 1 to 4 alkyl group; as for k integer of 2 to 11, as for m integer of the 1 to 5, as for n it is a integer of 5 to 18. { addition form of (R<sup>1</sup>O)<sub>m</sub> / (R<sup>2</sup>O)<sub>n</sub> } with block and is good with the random.]

【0006】(A1)または(A2)の原料となる環状アミド化合物(a)とは、アミド基の窒素原子とカルボニル基の炭素原子とを環内に有する化学構造をもち、kが2～11である4～13員環、好ましくはkが3～5である5～7員環のアミド化合物である。例えば、2-ピロリドン、ε-カプロラクタム、β-プロピオラクタム、2-ピペリドン、ヘプトラクタム、ラウリンラクタムおよびこれらの混合物等が挙げられ、好ましいものは、2-ピロリドンおよびε-カプロラクタムである。

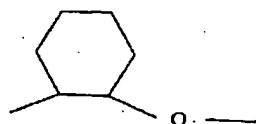
[0006] (A1) Or cyclic amide compound (a) which becomes starting material of (A2) is amide compound of the 5 to 7-member ring where 4 to 13-member ring and preferably k where k is 2 to 11 with the chemical structure which possesses with nitrogen atom of amide group and carbon atom of the carbonyl group in endocyclic, are 3 to 5. Those to which you can list for example 2-pyrrolidone, -caprolactam, -propiolactam, the 2-piperidone, heptolactam, lauryl lactam and these blend, etc are desirable are the 2-pyrrolidone and -caprolactam

【0007】一般式(1)におけるR<sup>1</sup>Oの原料としては、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等が挙げられ、これらは併用してもよく、重合形式はランダムでもブロックでもよい。-R<sup>1</sup>O-基の具体例としては下記の化学構造で表されるものである。



【0008】

【化4】



【0009】これらのうち、好ましくは1,2-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシドおよびこれらの併用であり、さらに好ましくは1,2-ブチレンオキシドである。

【0010】一般式(1)におけるR<sup>2</sup>Oの原料となる炭素数2および3のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)が挙げられ、これらは併用してもよく、重合形式はランダムでもブロックでもよい。好ましくはPO単独である。

【0011】一般式(1)におけるR<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、炭素数1~4のアルキル基としてはn-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、プロピル基、イソプロピル基、エチル基、メチル基が挙げられる。これらのうちで好ましくは、水素原子とメチル基のものである。炭素数が5以上ではハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなる。

【0012】一般式(1)で示される(A1)または(A2)の数平均分子量は200~2000であり、好ましくは300~1500である。200未満では潤滑性が悪く、2000を超えるとハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪くなる。

【0013】一般式(1)で示される(A1)または(A2)の動粘度は40℃で通常5~200 cStであり

[0007] You can list 1,2 - butylene oxide , 2,3 - butylene oxide , isobutylene oxide and cyclohexene oxide etc as the starting material of R<sup>1</sup> O in General Formula (1), are possible to jointly use these, the polymerization form with random and is good with block. It is something which is displayed with below-mentioned chemical structure as the embodiment of - R<sup>1</sup> O - basis.

[0008]

[Chemical Formula 4]

[0009] Among these, it is a preferably 1,2 - butylene oxide , a isobutylene oxide and these combined use, furthermore is a preferably 1,2 - butylene oxide.

[0010] You can list ethylene oxide (EO) and propylene oxide (PO) as alkylene oxide of carbon number 2 and the 3 which become starting material of R<sup>2</sup> O in General Formula (1), are possible to jointly use these, polymerization form with random and is good with the block. It is a preferably PO alone.

[0011] R<sup>3</sup> in General Formula (1) is hydrogen atom or carbon number 1 to 4 alkyl group, you can list then-butyl group , isobutyl group , t-butyl group , propyl group , isopropyl group , ethyl group and the methyl group as carbon number 1 to 4 alkyl group. It is things such as preferably , hydrogen atom and methyl group among these. carbon number with 5 or greater compatibility of hydrofluorocarbon becomes bad.

[0012] It is shown with General Formula (1), (A1) or number average molecular weight of (A2) is 200 to 2000, is the preferably 300 to 1500. Under 200 lubricity becomes bad, when it exceeds 2000, the compatibility of hydrofluorocarbon bad.

[0013] It is shown with General Formula (1), (A1) or kinematic viscosity of (A2) is 5 to 200 cSt usually with 40 °C, is

、好ましくは19～75 cStである。5 cSt未満では潤滑性が不足し、200 cStを超えると冷凍機への機械的な負荷が大きくなる。

【0014】本発明のアルキレンオキシド付加物(A1)は下記の関係式(I)および(II)を満足することが好ましい。 $6 \leq m+n \leq 19$

(I)

$$0.05 \leq m/(m+n) \leq 0.4 \quad (II)$$

(I)式において、(m+n)が6未満の場合は電気絶縁性が低下する。19を超えると粘度が高くなり、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性も低下する。さらに、好ましいのは、 $8 \leq m+n \leq 17$ である。また、(II)式において $m/(m+n)$ の値が0.05未満の場合は電気絶縁性が低くなり、0.4を超えるとハイドロフルオロカーボンとの相溶性が低下する。さらに、好ましいのは、 $0.06 \leq m/(m+n) \leq 0.3$ である。

【0015】本発明のアルキルエーテル化物(A2)は下記の関係式(III)および(IV)を満足することが好ましい。

$$6 \leq m+n \leq 23 \quad (III)$$

$$0.04 \leq m/(m+n) \leq 0.5 \quad (IV)$$

(III)式において、(m+n)が6未満の場合は電気絶縁性が低下する。23を超えると粘度が高くなり、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性も低下する。さらに、好ましいのは、 $8 \leq m+n \leq 19$ である。また、(IV)式において $m/(m+n)$ の値が0.04未満の場合は電気絶縁性が低くなり、0.5を超えるとハイドロフルオロカーボンとの相溶性が低下する。さらに、好ましいのは、 $0.05 \leq m/(m+n) \leq 0.4$ である。

【0016】本発明における(A1)の製造は、通常、環状アミド化合物(a)に触媒の存在下でアルキレンオキシドを付加することによって行われる。この際にR<sup>1</sup>O単位を構成するブチレンオキシドもしくはシクロヘキセンオキシドと、R<sup>2</sup>O単位を形成するエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドとの付加順序は特に限定されず、また、付加形式もブロックでもよいし、ランダムでもよい。触媒としては、アルキレンオキシドの付加に通常用いられる公知の触媒でよく、例えば、水酸化物(KOH、NaOH、CsOHなど)、アルカリ金属(Naなど)あるいはその水素化物(NaHなど)などが挙げられる。

preferably 19 to 75 cSt. Under 5 cSt lubricity becomes insufficient, when it exceeds the 200 cSt, mechanical load to refrigerator becomes large.

[0014] As for alkylene oxide adduct (A1) of this invention it is desirable to satisfy the below-mentioned relationship (I) and (II).  
 $6 \leq m+n \leq 19$  (I)

$$0.05 \leq m/(m+n) \leq 0.4 \quad (II)$$

(I) In formula, when (m+n) is under 6, electrically insulating property decreases. When it exceeds 19, viscosity becomes high, also compatibility of the hydrofluorocarbon decreases. Furthermore, fact that it is desirable is  $8 \leq m+n \leq 17$ . In addition, when value of  $m/(m+n)$  is under 0.05 in Formula (II), the electrically insulating property becomes low, when it exceeds 0.4, compatibility of the hydrofluorocarbon decreases. Furthermore, fact that it is desirable is  $0.06 \leq m/(m+n) \leq 0.3$ .

[0015] As for alkyl etherified product (A2) of this invention it is desirable to satisfy the below-mentioned relationship (III) and (IV).

$$6 \leq m+n \leq 23 \quad (III)$$

$$0.04 \leq m/(m+n) \leq 0.5 \quad (IV)$$

(III) In formula, when (m+n) is under 6, electrically insulating property decreases. When it exceeds 23, viscosity becomes high, also compatibility of the hydrofluorocarbon decreases. Furthermore, fact that it is desirable is  $8 \leq m+n \leq 19$ . In addition when value of  $m/(m+n)$  is under 0.04 in Formula (IV), the electrically insulating property becomes low, when it exceeds 0.5, compatibility of the hydrofluorocarbon decreases. Furthermore, fact that it is desirable is  $0.05 \leq m/(m+n) \leq 0.4$ .

[0016] Production of (A1) in this invention is done usually, by adding the alkylene oxide to cyclic amide compound (a) under existing of catalyst. addition sequence of butylene oxide or cyclohexene oxide and forms R<sup>2</sup>O unit ethylene oxide or propylene oxide which form R<sup>1</sup>O unit in this case especially is not limited, in addition, also addition form is good even with block and, it is good even with random. As catalyst, it is possible to be a catalyst of public knowledge which, is usually used for addition of alkylene oxide, for example hydroxide (Such as KOH, NaOH and CsOH), alkali metal (Such as Na) or hydride (Such as NaH) etc can list.

【0017】本発明における(A2)の製造は、既に得られた(A1)の末端の水酸基をアルカリの存在下で、ハロゲン化アルキル(塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化プロピルなど)や硫酸ジアルキル(硫酸ジメチルなど)のアルキル化剤によりアルキル化することによって行われる。

【0018】本発明の冷凍機用潤滑油基油には、酸化防止剤(フェノール系、アミン系およびリン系など)、極圧剤(硫黄系およびリン系など)、金属不活性化剤(ベンゾトリアゾールおよびメルカプトベンゾチアゾールなど)および防錆剤などの各種添加剤を加えてもよい。

#### 【0019】

【実施例】以下の実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性は、高温臨界温度を測定することにより評価した。高温臨界温度は、 $-40^{\circ}\text{C}$ ~ $60^{\circ}\text{C}$ において冷凍機用潤滑油基油とR-410Aを重量比20/80の割合でガラスチューブに封入し、分離するまでの温度を測定した。温度が高い方が相溶性がよい。また、体積抵抗率は、JIS C2101に準拠し、実施例と比較例の化合物の $25^{\circ}\text{C}$ での体積抵抗率を測定した。

#### 【0020】製造例1

ガラス製オートクレーブに $\epsilon$ -カプロラクタム113g(1.0モル)とKOH0.76gを仕込み、耐圧滴下ロートから1,2-ブチレンオキシド72g(1.0モル)を $105^{\circ}\text{C}$ で1時間かけて滴下した。その後、 $105^{\circ}\text{C}$ で3時間熟成した。次に耐圧滴下ロートからプロピレンオキシド760g(13.1モル)を $105^{\circ}\text{C}$ で3時間かけて滴下した。その後、 $130^{\circ}\text{C}$ で10時間熟成し、冷却した。さらに、粉末状NaOH80g(2.0モル)を加え、 $80^{\circ}\text{C}$ で塩化メチル60.6g(1.2モル)を滴下した。その後、過剰の苛性ソーダと生成した塩を水洗により分液除去した。有機層を吸着処理剤で処理し、濾過し、減圧脱水後、 $\epsilon$ -カプロラクタムの1,2-ブチレンオキシド1.0モル、プロピレンオキシド13.1モルブロック付加物の末端メチルエーテル化合物920g(A2-1)を得た。

#### 【0021】製造例2

ガラス製オートクレーブに $\epsilon$ -カプロラクタム113g(1.0モル)とKOH0.63gを仕込み、耐圧滴下ロートから1,2-ブチレンオキシド72g(1.0モル)を $105^{\circ}\text{C}$ で1時間かけて滴下した。その後、 $105^{\circ}\text{C}$ で3時間熟成した。次に耐圧滴下ロートからプロピ

[0017] Production of (A2) in this invention hydroxy group of end of (A1) which is already acquired under existing of alkali, is done doing the alkyl halide (Such as methyl chloride, methyl bromide, methyl iodide and propyl chloride) and with alkylation agent of dialkyl sulfate (Such as dimethyl sulfate) by alkylation.

[0018] antioxidant (Such as phenol type, amine type and phosphorus type), extreme-pressure additive (Such as sulfurous and phosphorus type), including metal inactivator (Such as benzotriazole and mercaptobenzothiazole) and rust inhibitor or other various additives it is good to lubricating oil base oil for refrigerator of this invention.

#### [0019]

[Working Example(s)] This invention is explained in detail with Working Example below, but this invention is not something which is limited in this. Furthermore, you appraised compatibility of hydrofluorocarbon, by measuring high temperature critical temperature. Until lubricating oil base oil and R-410A for refrigerator it encloses high temperature critical temperature, into glass tube at ratio of weight ratio 20/80 in  $-40^{\circ}\text{C}$  to  $60^{\circ}\text{C}$ , separates temperature was measured. One where temperature is high compatibility is good. In addition, volume resistance conformed to JIS C2101, measured volume resistance with the  $25^{\circ}\text{C}$  of compound of Working Example and Comparative Example.

#### [0020] Production Example 1

You inserted  $\epsilon$ -caprolactam 113g (1.0 mole) and KOH 0.76g in glass autoclave, from pressure resistant dropping funnel the 1 hour applied 1,2-butylene oxide 72g (1.0 mole) with  $105^{\circ}\text{C}$  and dripped. after that, 3 hours it matured with  $105^{\circ}\text{C}$ . From pressure resistant dropping funnel 3 hours applying propylene oxide 760g (13.1 mole) next with  $105^{\circ}\text{C}$ , it dripped. after that, 10 hours it matured with  $130^{\circ}\text{C}$ , cooled. Furthermore, methyl chloride 60.6g (1.2 mole) was dripped with  $80^{\circ}\text{C}$  including powder NaOH 80g (2.0 mole). after that, caustic soda of excess salt which is formed the separating was removed with water wash. It treated organic layer with adsorption agent, filtered, after vacuum dehydration, the 1,2-butylene oxide 1.0 mole of  $\epsilon$ -caprolactam, acquired terminal methyl etherified product 920g (A2-1) of propylene oxide 13.1 mole block addition product.

#### [0021] Production Example 2

You inserted  $\epsilon$ -caprolactam 113g (1.0 mole) and KOH 0.63g in glass autoclave, from pressure resistant dropping funnel the 1 hour applied 1,2-butylene oxide 72g (1.0 mole) with  $105^{\circ}\text{C}$  and dripped. after that, 3 hours it matured with  $105^{\circ}\text{C}$ . From pressure resistant dropping funnel 2.5 hours applying



レンオキシド 597 g (10.3 mole) を 105 °C で 25 時間かけて滴下した。その後、130 °C で 10 時間熟成し、冷却した。さらに、粉末状 NaOH 80 g (2.0 mole) を加え、80 °C で塩化メチル 60.6 g (1.2 mole) を滴下した。その後、過剰の苛性ソーダと生成した塩を水洗により分液除去した。有機層を吸着処理剤で処理し、濾過し、減圧脱水後、ε-カプロラクタムの 1,2-ブチレンオキシド 1.0 mole、プロピレンオキシド 10.3 mole ブロック付加物の末端メチルエーテル化物 764 g (A2-2) を得た。

#### [0022] 製造例 3

ガラス製オートクレーブに ε-カプロラクタム 113 g (1.0 mole) と KOH 0.76 g を仕込み、耐圧滴下ロートからプロピレンオキシド 760 g (13.1 mole) を 105 °C で 3 時間かけて滴下した。その後、130 °C で 10 時間熟成した。次に耐圧滴下ロートから 1,2-ブチレンオキシド 72 g (1.0 mole) を 105 °C で 1 時間かけて滴下した。その後、130 °C で 10 時間熟成し、冷却した。さらに、粉末状 NaOH 80 g (2.0 mole) を加え、80 °C で塩化メチル 60.6 g (1.2 mole) を滴下した。その後、過剰の苛性ソーダと生成した塩を水洗により分液除去した。有機層を吸着処理剤で処理し、濾過し、減圧脱水後、ε-カプロラクタムのプロピレンオキシド 13.1 mole、1,2-ブチレンオキシド 1.0 mole ブロック付加物の末端メチルエーテル化物 920 g (A2-3) を得た。

#### [0023] 製造例 4

ガラス製オートクレーブに ε-カプロラクタム 113 g (1.0 mole) と KOH 0.40 g を仕込み、耐圧滴下ロートからイソブチレンオキシド 72 g (1.0 mole) を 105 °C で 1 時間かけて滴下した。その後、105 °C で 3 時間熟成した。次に耐圧滴下ロートからプロピレンオキシド 319 g (5.5 mole) を 105 °C で 20 時間かけて滴下した。その後、130 °C で 10 時間熟成し、冷却した。さらに、粉末状 NaOH 80 g (2.0 mole) を加え、80 °C で塩化メチル 60.6 g (1.2 mole) を滴下した。その後、過剰の苛性ソーダと生成した塩を水洗により分液除去した。有機層を吸着処理剤で処理し、濾過し、減圧脱水後、ε-カプロラクタムのイソブチレンオキシド 1.0 mole、プロピレンオキシド 5.5 mole ブロック付加物の末端メチルエーテル化物 497 g (A2-4) を得た。

#### [0024] 製造例 5

ガラス製オートクレーブに ε-カプロラクタム 113 g (1.0 mole) と KOH 0.70 g を仕込み、耐圧滴下ロートから 1,2-ブチレンオキシド 166 g (2.3 mole) とプロピレンオキシド 650 g (11.2 mole) の混合物を 105 °C で 30 時間かけて滴下した。その後、

propylene oxide 597g(10.3 mole) next with 105 °C, it dripped. after that, 10 hours it matured with 130 °C, cooled. Furthermore, methyl chloride 60.6g(1.2 mole) was dripped with 80 °C including powder NaOH 80g(2.0 mole). after that, caustic soda of excess salt which is formed the separating was removed with water wash. It treated organic layer with adsorption agent, filtered, after vacuum dehydration, the 1,2-butylene oxide 1.0 mole of ε-caprolactam, acquired terminal methyl etherified product 764g(A2-2) of propylene oxide 10.3 mole block addition product.

#### [0022] Production Example 3

You inserted ε-caprolactam 113g(1.0 mole) and KOH 0.76g in a glass autoclave, from pressure resistant dropping funnel the 3 hours applied propylene oxide 760g(13.1 mole) with 105 °C and dripped. after that, 10 hours it matured with 130 °C. From pressure resistant dropping funnel 1 hour applying 1,2-butylene oxide 72g(1.0 mole) next with 105 °C, it dripped. after that, 10 hours it matured with 130 °C, cooled. Furthermore, methyl chloride 60.6g(1.2 mole) was dripped with 80 °C including powder NaOH 80g(2.0 mole). after that, caustic soda of excess salt which is formed the separating was removed with water wash. It treated organic layer with adsorption agent, filtered, after vacuum dehydration, the propylene oxide 13.1 mole of ε-caprolactam, acquired terminal methyl etherified product 920g(A2-3) of 1,2-butylene oxide 1.0 mole block addition product.

#### [0023] Production Example 4

You inserted ε-caprolactam 113g(1.0 mole) and KOH 0.40g in a glass autoclave, from pressure resistant dropping funnel the 1 hour applied isobutylene oxide 72g(1.0 mole) with 105 °C and dripped. after that, 3 hours it matured with 105 °C. From pressure resistant dropping funnel 20 hours applying propylene oxide 319g(5.5 mole) next with 105 °C, it dripped. after that, 10 hours it matured with 130 °C, cooled. Furthermore, methyl chloride 60.6g(1.2 mole) was dripped with 80 °C including powder NaOH 80g(2.0 mole). after that, caustic soda of excess salt which is formed the separating was removed with water wash. It treated organic layer with adsorption agent, filtered, after vacuum dehydration, the isobutylene oxide 1.0 mole of ε-caprolactam, acquired terminal methyl etherified product 497g(A2-4) of propylene oxide 5.5 mole block addition product.

#### [0024] Production Example 5

You inserted ε-caprolactam 113g(1.0 mole) and KOH 0.70g in a glass autoclave, from pressure resistant dropping funnel the 30 hours applied blend of 1,2-butylene oxide 166g(2.3 mole) and propylene oxide 650g(11.2 mole) with 105 °C and dripped. after that, 10 hours it matured with 130 °C, cooled.

、130℃で10時間熟成し、冷却した。さらに、粉末状NaOH80g(2.0モル)を加え、80℃で塩化メチル60.6g(1.2モル)を滴下した。その後、過剰の苛性ソーダと生成した塩を水洗により分液除去した。有機層を吸着処理剤で処理し、濾過し、減圧脱水後、ε-カプロラクタムの1,2-ブチレンオキシド2.3モル、プロピレンオキシド11.2モルランダム付加物の末端メチルエーテル化物906g(A2-5)を得た。

#### [0025] 製造例6

ガラス製オートクレーブに2-ピロリドン85.1g(1.0モル)とKOH0.80gを仕込み、耐圧滴下ロートからイソブチレンオキシド72g(1.0モル)を105℃で1時間かけて滴下した。その後、105℃で3時間熟成した。次に耐圧滴下ロートからプロピレンオキシド841g(14.5モル)を105℃で35時間かけて滴下した。その後、130℃で10時間熟成し、冷却した。さらに、粉末状NaOH80g(2.0モル)を加え、80℃で塩化メチル60.6g(1.2モル)を滴下した。その後、過剰の苛性ソーダと生成した塩を水洗により分液除去した。有機層を吸着処理剤で処理し、濾過し、減圧脱水後、2-ピロリドンの1,2-ブチレンオキシド1.0モル、プロピレンオキシド14.5モルブロック付加物の末端メチルエーテル化物972g(A2-6)を得た。

#### [0026] 製造例7

1リットルのガラス製オートクレーブにε-カプロラクタム113g(1.0モル)とKOH1.0gを仕込み、耐圧滴下ロートからシクロヘキセンオキシド98g(1.0モル)を105℃で4時間かけて滴下した。その後、130℃で20時間熟成した。次に耐圧滴下ロートからプロピレンオキシド406g(7.0モル)を105℃で40時間かけて滴下した。その後、130℃で20時間熟成し、冷却後、吸着処理剤で残存アルカリ成分を吸着した後、濾過し、ε-カプロラクタムのシクロヘキセンオキシド1.0モル、プロピレンオキシド7.0モルブロック付加物590g(A1-1)を得た。

#### [0027] 比較例1

ガラス製オートクレーブにε-カプロラクタム113g(1.0モル)とKOH0.83gを仕込み、耐圧滴下ロートからプロピレンオキシド928g(16モル)を105℃で30時間かけて滴下した。その後、130℃で10時間熟成し、冷却した。さらに、粉末状NaOH80g(2.0モル)を加え、80℃で塩化メチル60.6g(1.2モル)を滴下した。その後、過剰の苛性ソーダと生成した塩を水洗により分液除去した。有機層を吸着処理剤で処理し、濾過し、減圧脱水後、ε-カプロラクタムのプロピレンオキシド16モル付加物の末端

Furthermore, methyl chloride 60.6g(1.2 mole) was dripped with 80 °C including powder NaOH80g(2.0 mole). after that, caustic soda of excess salt which is formed the separating was removed with water wash. It treated organic layer with adsorption agent, filtered, after vacuum dehydration, the 1,2-butylene oxide 2.3 mole of ε-caprolactam, acquired terminal methyl etherified product 906g(A2-5) of propylene oxide 11.2 mole random addition product.

#### [0025] Production Example 6

You inserted 2-pyrrolidone 85.1g(1.0 mole) and KOH 0.80g in glass autoclave, from pressure resistant dropping funnel the 1 hour applied isobutylene oxide 72g(1.0 mole) with 105 °C and dripped. after that, 3 hours it matured with 105 °C. From pressure resistant dropping funnel 35 hours applying propylene oxide 841g(14.5 mole) next with 105 °C, it dripped. after that, 10 hours it matured with 130 °C, cooled. Furthermore, methyl chloride 60.6g(1.2 mole) was dripped with 80 °C including powder NaOH80g(2.0 mole). after that, caustic soda of excess salt which is formed the separating was removed with water wash. It treated organic layer with adsorption agent, filtered, after vacuum dehydration, the 1,2-butylene oxide 1.0 mole of 2-pyrrolidone, acquired terminal methyl etherified product 972g(A2-6) of propylene oxide 14.5 mole block addition product.

#### [0026] Production Example 7

You inserted ε-caprolactam 113g(1.0 mole) and KOH 1.0g in glass autoclave of 1 liter, from the pressure resistant dropping funnel 4 hours applied cyclohexene oxide 98g(1.0 mole) with 105 °C and dripped. after that, 20 hour it matured with 130 °C. From pressure resistant dropping funnel 40 hour applying propylene oxide 406g(7.0 mole) next with 105 °C, it dripped. after that, 20 hour it matured with 130 °C, after cooling, after adsorbing, it filtered residual alkaline component with adsorption agent, the cyclohexene oxide 1.0 mole of ε-caprolactam, acquired propylene oxide 7.0 mole block addition product 590g(A1-1).

#### [0027] Comparative Example 1

You inserted ε-caprolactam 113g(1.0 mole) and KOH 0.83g in glass autoclave, from pressure resistant dropping funnel the 30 hour applied propylene oxide 928g(16 mole) with 105 °C and dripped. after that, 10 hours it matured with 130 °C, cooled. Furthermore, methyl chloride 60.6g(1.2 mole) was dripped with 80 °C including powder NaOH80g(2.0 mole). after that, caustic soda of excess salt which is formed the separating was removed with water wash. It treated organic layer with adsorption agent, filtered, after vacuum dehydration, acquired terminal methyl etherified product 1010g(B1) of

メチルエーテル化物 1010 g (B1) を得た。

# [0028] 比較例 2

ガラス製オートクレーブにプロピレングリコール 76 g (1.0 モル) と KOH 3.7 g を仕込み、耐圧滴下口からプロピレンオキシド 1392 g (24 モル) を 105 °C で 15 時間かけて滴下した。その後、130 °C で 10 時間熟成し、冷却した。さらに、粉末状 NaOH 160 g (4.0 モル) を加え、80 °C で塩化メチル 121.2 g (2.4 モル) を滴下した。その後、過剰の苛性ソーダと生成した塩を水洗により分液除去した。有機層を吸着処理剤で処理し、濾過し、減圧脱水後、プロピレングリコールのプロピレンオキシド 24 モル付加物の末端メチルエーテル化物 1436 g (B2) を得た。

# [0029] 実施例 1～7、比較例 1～2

表 1 の冷凍機用潤滑油基油を作成した。40 °C での動粘度 (cSt)、R-410A と冷凍機用潤滑油基油が分離する高温臨界温度、体積抵抗率を測定し、その結果を表 1 に示す。本発明の冷凍機油組成物は高温臨界温度が高く、すなわち R-410A との相溶性がよい。さらに体積抵抗率も大きく、すなわち電気絶縁性も高いことが判る。

# [0030]

## [表 1]

	基油	動粘度 (cSt)	高温臨界温度 (°C)	体積抵抗率 (Ω・cm)
実施例 1	A2-1	64	38	$3.2 \times 10^{12}$
実施例 2	A2-2	54	45	$1.6 \times 10^{12}$
実施例 3	A2-3	64	38	$3.1 \times 10^{12}$
実施例 4	A2-4	59	51	$1.6 \times 10^{12}$
実施例 5	A2-5	68	38	$1.6 \times 10^{12}$
実施例 6	A2-6	60	36	$2.0 \times 10^{12}$
実施例 7	A1-1	70	39	$1.1 \times 10^{12}$
比較例 1	B-1	64	42	$4.0 \times 10^{11}$
比較例 2	B-2	55	14	$3.2 \times 10^{11}$

# [0031] 本発明の実施例 1～7 のいずれもハイドロ

propylene oxide 16 mole adduct of  $\gamma$ -caprolactam

# [0028] Comparative Example 2

You inserted propylene glycol 76g(1.0 mole) and KOH 3.7g in glass autoclave, from pressure resistant dropping funnel the 15 hours applied propylene oxide 1392g(24 mole) with 105 °C and dripped. after that, 10 hours it matured with 130 °C, cooled. Furthermore, methyl chloride 121.2g(2.4 mole) was dripped with 80 °C including powder NaOH 160g(4.0 mole). after that, caustic soda of excess salt which is formed the separating was removed with water wash. It treated organic layer with adsorption agent, filtered, after vacuum dehydration, acquired terminal methyl etherified product 1436g(B2) of propylene oxide 24 mole adduct of propylene glycol.

# [0029] Working Example 1 to 7 and Comparative Example 1 to 2

Lubricating oil base oil for refrigerator of Table 1 was drawn up. kinematic viscosity (cSt) with 40 °C, high temperature critical temperature and volume resistance which R-410A and the lubricating oil base oil for refrigerator separate are measured, result is shown in the Table 1. refrigerator oil composition of this invention high temperature critical temperature is high, namely compatibility of the R-410A is good. Furthermore also volume resistance is large, namely it understands that also the electrically insulating property is high.

# [0030]

## [Table 1]

# [0031] In each case of Working Example 1 to 7 of this invention

フルオロカーボン（R-410A）との相溶性（高温臨界温度が高い）、体積抵抗率の点で優れている。それに対して、比較例1は体積抵抗率が不十分である。また、比較例2は高温臨界温度が低いために相溶性が不十分であり、体積抵抗率も不十分である。

【0032】

【発明の効果】本発明の冷凍機潤滑油用基油は、ハイドロフルオロカーボン冷媒との相溶性が優れ、かつ、電気特性に優れているため、圧縮型冷凍機用の潤滑油基油として極めて好適である。

on compatibility (high temperature critical temperature is high) of the hydrofluorocarbon (R-410A), it is superior in point of volume resistance. Vis-a-vis that, Comparative Example 1 volume resistance is insufficient. In addition, as for Comparative Example 2 compatibility is insufficient because high temperature critical temperature is low, also volume resistance is insufficient.

[0032]

[Effects of the Invention] Because as for base oil for refrigerator lubricating oil of this invention, compatibility of the hydrofluorocarbon coolant is superior, at same time, is superior in electrical property, quite it is ideal as lubricating oil base oil for compressing type refrigerator.